

CA1 EP 53074E02

Canada, EPS, APCD,

Report EPS 1-AP-74-2

STANDARD REFERENCE METHOD FOR THE MEASUREMENT OF  
NITROGEN DIOXIDE IN THE ATMOSPHERE (CHEMILUMINESCENCE  
METHOD), 1974.



CA 1 EP53074E02

3 1761 05688515 5

# Standard Reference Method for the Measurement of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere (Chemiluminescence Method)

Earth Sciences Library

Regulations, Codes, and Protocols  
Report EPS 1-AP-74-2

Air Pollution  
Control Directorate  
December 1974

## ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Reports pertaining to Regulations, Codes, and Protocols describe current legislation and administrative approaches favoured by the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Policy and Planning; Economic and Technical Review; Technology Development; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.



STANDARD REFERENCE METHOD FOR THE MEASUREMENT  
OF NITROGEN DIOXIDE IN THE ATMOSPHERE  
(CHEMILUMINESCENCE METHOD)

Air Pollution Control Directorate  
Environmental Protection Service

Report EPS 1-AP-74-2  
December 1974



Digitized by the Internet Archive  
in 2025 with funding from  
University of Toronto

<https://archive.org/details/31761056885155>

## TABLE OF CONTENTS

|                                       | PAGE |
|---------------------------------------|------|
| 1 SCOPE AND FIELD OF APPLICATION      | 1    |
| 2 PRINCIPLE                           | 1    |
| 3 RANGE AND SENSITIVITY               | 1    |
| 4 INTERFERENCES                       | 1    |
| 5 PRECISION AND ACCURACY              | 2    |
| 6 APPARATUS                           | 2    |
| 7 REAGENTS                            | 2    |
| 8 CALIBRATION                         | 3    |
| 9 PROCEDURE                           | 5    |
| 10 CALCULATIONS                       | 5    |
| 11 NOTES ON PROCEDURE                 | 6    |
| 12 MINIMUM PERFORMANCE SPECIFICATIONS | 6    |
| REFERENCES                            | 7    |

## LIST OF FIGURES

| FIGURE |                                                                   | PAGE |
|--------|-------------------------------------------------------------------|------|
| 1      | CHEMILUMINESCENT NO-NO <sub>2</sub> -NO <sub>x</sub> GAS ANALYZER | 8    |
| 2      | NITROGEN OXIDE CALIBRATION SYSTEM                                 | 9    |

## 1 SCOPE AND FIELD OF APPLICATION

The chemiluminescence emitted by the gas phase reaction of nitric oxide with ozone is used to measure the nitrogen dioxide concentrations normally found in ambient air. Nitrogen dioxide is converted to nitric oxide for the measurement. The method is equally applicable to the measurement of nitric oxide concentrations in ambient air.

## 2 PRINCIPLE

2.1 Nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ) is converted to nitric oxide (NO) and this, plus any NO already present in the atmosphere, is measured by the chemiluminescent reaction of NO with ozone ( $\text{O}_3$ ) at reduced or near atmospheric pressure. This represents the total nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) present. By switching a valve to bypass the  $\text{NO}_2$  to NO converter, atmospheric NO is measured directly in the same manner. The detector is a photomultiplier tube which measures the light energy resulting from the chemiluminescent reaction. By electronically subtracting the NO signal from the  $\text{NO}_x$  signal the amount of  $\text{NO}_2$  can be determined. Total time for both measurements is less than a minute.

2.2 Instrumental configurations are also available in which the NO and  $\text{NO}_x$  concentrations are measured simultaneously by dual detectors. This results in a continuous  $\text{NO}_2$  determination.

## 3 RANGE AND SENSITIVITY

3.1 The range of the method is  $9.4 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$  to  $18\,800 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$  (0.005 ppm  $\text{NO}_2$  to 10 ppm  $\text{NO}_2$ ). The ratio parts per million is on a volume basis; the reference conditions for the concentration micrograms per cubic metre are  $25^\circ\text{C}$  and 760 mm Hg. Most instruments have several measurement ranges available. Recommended ranges for ambient work are  $0 - 376 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $0 - 0.2$  ppm),  $0 - 990 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $0 - 0.5$  ppm),  $0 - 1880 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $0 - 1$  ppm) and  $0 - 3760 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $0 - 2$  ppm).

3.2 The minimum detectable concentration is  $9.4 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$  (0.005 ppm  $\text{NO}_2$ ).

## 4 INTERFERENCES

4.1 The chemiluminescent reaction of nitric oxide with ozone is not subject to interferences from any of the common air pollutants such as ozone, nitrogen dioxide, carbon monoxide, ammonia and sulfur dioxide.



4.2 The ozone-nitric oxide chemiluminescent reaction yields a spectral distribution from 600 nm to beyond 2400 nm (1). A cut-off filter to remove light of wavelengths less than 600 nm must be used with the photomultiplier to eliminate possible interferences from chemiluminescent reactions of ozone with certain compounds such as ethylene, substituted ethylenes and hydrogen sulfide (2).

4.3 Interferences from nitrogen containing compounds such as ammonia and amines occur when the instrument uses a thermal converter in the  $\text{NO}_x$  mode. At the temperatures of about 800 °C used in thermal converters, several nitrogen containing compounds other than  $\text{NO}_2$  (but not  $\text{N}_2\text{O}$ ) are converted to NO and will therefore be measured as  $\text{NO}_2$ .

4.4 The conversion of  $\text{NO}_2$  to NO can also be carried out in chemical converters which operate at temperatures less than 300 °C and use substances such as carbon and molybdenum. For these converters the ammonia interference is negligible.

## 5 PRECISION AND ACCURACY

5.1 The standard deviation of repeated single measurements should not exceed 2% of the mean of the measurements at  $1503 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$  (0.8 ppm  $\text{NO}_2$ ).

5.2 The accuracy of the method is limited by the accuracy of the nitric oxide standard used for calibration. An accuracy of  $\pm 4\%$  can be achieved.

## 6 APPARATUS

6.1 The method is usually carried out with a commercially built instrument. Instruments which meet or exceed the minimum performance specifications listed in Section 12 are available from a number of manufacturers. The principal components of an analyzer are: particulate filter,  $\text{NO}_2$  converter, ozone generator, reaction chamber, optical filter, photomultiplier tube, vacuum pump and associated electronics. See Figure 1 for a general schematic of a chemiluminescent analyzer.

## 7 REAGENTS

### 7.1 Oxygen, Dry

Some manufacturers specify a cylinder of oxygen for use with the ozone source of their instrument.



## 8 CALIBRATION

8.1 Calibration of an instrument which measures NO by taking the difference  $\text{NO}_x - \text{NO}$  is most conveniently done with a known concentration of NO. This serves to calibrate both NO and  $\text{NO}_x$  modes because the instrument responds only to NO. Calibration for  $\text{NO}_2$  is done using known concentrations of  $\text{NO}_2$  produced by the reaction of NO with  $\text{O}_3$ .

### 8.2 Reagents

8.2.1 Certified Cylinder of NO in  $\text{N}_2$  (approx. 100 ppm). The cylinder should be certified accurate to  $\pm 1\%$  of the NO concentration and the  $\text{NO}_2$  content should be less than 1% of the NO. Use only a stainless steel regulator with a CGA 660 fitting. Certified cylinders are available from commercial suppliers but it is recommended that at least two cylinders from different suppliers be obtained and compared for consistency. The United States National Bureau of Standards will have a certified gas standard of NO in  $\text{N}_2$  available by late 1974. Cylinders can also be certified by the Chemistry Division, Air Pollution Control Directorate, Environmental Protection Service. Cylinders may also be prepared in the laboratory using a volumetric method (3). Reference 3 discusses various aspects of NO in  $\text{N}_2$  mixtures, which must be taken into consideration. The stability of dilute mixtures, e.g. 1 ppm, is in question but concentrations of 50 ppm or greater have shown the required stability.

8.2.2 Clean Air Supply. A source of air containing less than 0.001 ppm  $\text{NO}_x$  is necessary for the dilution system (Figure 2). A cylinder of dry compressed air may be satisfactory, or alternately, room air may be dried and scrubbed. This should include ozonation and scrubbing through charcoal.

### 8.3 Apparatus

8.3.1 A gas flow system is necessary to dilute the NO cylinder concentration to a measurable level and to prepare  $\text{NO}_2$  mixtures. A schematic of the system is shown in Figure 2 and has been described in the literature (4). Commercial systems having the necessary features are also available.

8.3.2 The gas streams from the NO cylinder and the diluent air source are controlled by the needle valves  $v_1$  and  $v_2$ . Any other regulating device which can control the flow to within 1% is satisfactory. Measurement of the flow rates is made with calibrated mass flow meters which are capable of measuring flow rates to better than 1%. Other flow measuring devices, e.g., rotameters, may be used as long as they are calibrated accurately as positioned in the system. Valve  $v_3$  is used to divert about 90% of the air flow around the ozone source for

reasons discussed in Reference 4. The system must be glass or Teflon downstream of the ozone source to prevent ozone losses.

8.3.3 The ozone source consists of a quartz tube into which ozone free air is introduced and then irradiated with a low-pressure mercury lamp (4). The lamp's level of irradiation is controlled by an adjustable sleeve which fits around the lamp, and ozone levels are varied by adjustment of the sleeve. The ozone source should be capable of producing 1 ppm ozone in the air at the manifold (at about 5 l/min total flow) but the accurate calibration of the source is not necessary.

#### 8.4 Calibration Procedure

8.4.1 Follow the manufacturer's instructions for starting up the instrument. Allow sufficient time for warm-up, as specified by the instrument manual. Sample zero air from the dilution system (8.3). Zero the NO, NO<sub>x</sub> and NO<sub>2</sub> outputs (where applicable) by adjusting the instrument zero potentiometer(s). When a recorder is also used, follow the manufacturer's instructions for connecting the recorder to the instrument. Adjust the recorder zero when necessary.

8.4.2 Feed in a known amount of the NO mixture to the dilution system (O<sub>3</sub> source off) so that the final concentration of the NO at the manifold is in the measurement range of the instrument, generally 1 ppm. For an air flow rate,  $f_a$ , an NO flow rate  $f_n$  and an NO cylinder concentration  $C_n$ , the concentration after dilution,  $C$ , is:

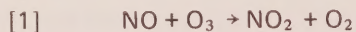
$$C = (f_n \times C_n) / (f_n + f_a)$$

8.4.3 With the instrument in the NO mode, sample the gas from the calibration system manifold. Adjust the calibration so that the instrument output coincides with the NO concentration. When a recorder is used, adjust the span of the recorder, if necessary.

8.4.4 Repeat 8.4.3 but with the instrument in the NO<sub>x</sub> mode. In some instruments the span adjustment may also involve adjusting the flow rate through the converter.

#### 8.4.5 NO<sub>2</sub> Calibration (0 to 0.8 ppm range)

8.4.5.1 Principle. NO<sub>2</sub> is generated by the rapid gas phase reaction of NO with O<sub>3</sub> to produce a stoichiometric quantity of NO<sub>2</sub> (5)



8.4.5.2 Prepare a concentration of NO of about 1 ppm as in 8.4.2. Record the NO concentration reading of the instrument, (NO)<sub>i</sub>, the NO<sub>x</sub> concentration reading, (NO<sub>x</sub>)<sub>i</sub> and the



NO<sub>2</sub> response R<sub>i</sub>. Note that (NO)<sub>i</sub> = (NO<sub>x</sub>)<sub>i</sub> and R<sub>i</sub> = 0. Turn on the ozone source of the gas flow system (8.3) and adjust the ozone output to decrease the NO reading to about 0.9 ppm. Record the NO concentration, (NO)<sub>0</sub>, the NO<sub>x</sub> concentration, (NO<sub>x</sub>)<sub>0</sub> and the NO<sub>2</sub> response, R<sub>0</sub>. The NO<sub>2</sub> concentration generated, (NO<sub>2</sub>)<sub>0</sub>, is calculated from

$$[2] \quad (\text{NO}_2)_0 = (\text{NO})_i - (\text{NO})_0$$

Continue to decrease the NO concentration (by increasing the O<sub>3</sub> concentration of the gas flow system) to generate NO concentrations of about 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 and 0.8 ppm. Record (NO)<sub>0</sub>, (NO<sub>x</sub>)<sub>0</sub> and R<sub>0</sub> for each case. Calculate (NO<sub>2</sub>)<sub>0</sub> for each case. (The readings (NO<sub>x</sub>)<sub>0</sub> are needed in 8.4.6).

8.4.5.3 Plot the NO<sub>2</sub> concentration generated, (NO<sub>2</sub>)<sub>0</sub> versus the NO<sub>2</sub> response of the analyzer, R<sub>0</sub>. The calibration curve obtained should be a straight line. If applicable, adjust the NO<sub>2</sub> calibration potentiometer so that the instrument gives direct NO<sub>2</sub> readings in concentration units.

8.4.6 Measurement of Converter Efficiency. The data obtained in 8.4.5.2 is used to calculate the percent converter efficiency, E. Calculate E for the seven different NO<sub>2</sub> concentrations using the following expression:

$$E = 100(\text{NO}_x)_0 - (\text{NO})_0 / (\text{NO}_2)_0$$

The converter efficiency should be 95% or greater and should be constant over the measurement range. If one or both of these conditions is not met, consult the instrument manual for converter rejuvenation or replacement.

## 9 PROCEDURE

Follow the specific operating instructions given in the manufacturer's manual. Calibrate the instrument as outlined in Section 8. Introduce samples into the system under the same conditions of pressure and flow rate as those used in calibration. By proper adjustment of zero and span controls, direct readings of nitrogen dioxide concentrations are possible.

## 10 CALCULATION

10.1 When a recorder is used which has been properly zeroed and spanned, nitrogen dioxide concentrations can be read directly.



10.2 Conversion between parts per million and micrograms per cubic metre at 25 °C and 760 mm Hg is given by:

$$\text{ppm NO}_2 = (\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3)/1880$$

## 11 NOTES ON PROCEDURE

11.1 *Manufacturer's instructions should be followed carefully on questions of maintenance of the instruments.* There are several areas which may lead to problems and that require special attention. An inlet filter must be used to remove particulates from the sampling stream. This filter must be changed regularly before too large a restriction to the air flow results. Some instruments use capillaries for flow regulation and these should be cleaned periodically, even when an inlet filter is used. Another problem results from the high ozone concentrations in the exit gas. Provision is generally made to remove ozone with a scrubber so that no ozone is vented to the room and so that pumps and flow regulators downstream of the ozone source are protected from corrosive damage. Ozone scrubbers require frequent changing. An oversize scrubber is advisable as a safeguard.

11.2 Commercial instruments employ a number of configurations for the NO and NO<sub>x</sub> measurements. Most have one detector and therefore cycle between the NO and NO<sub>x</sub> modes, i.e., the air passes through or bypasses the converter. Several more recent instruments have two gaseous streams and two detectors so that NO and NO<sub>x</sub> are measured simultaneously. This results in continuous NO<sub>2</sub> concentrations at the output. When a cyclical instrument is used, the NO and NO<sub>x</sub> readings are taken one after the other and short term changes in inlet concentration can affect the validity of the NO<sub>2</sub> readings. Even negative NO<sub>2</sub> values are possible. This problem is effectively removed by fitting a buffer volume to the instrument inlet to smooth short term fluctuations. The residence time of the gas sample in the buffer volume should be the same as the cycle time of the instrument. For example, if the cycle time is 1 min and the sample flow rate is 1 litre/min the required buffer volume is 1 litre.

## 12 MINIMUM PERFORMANCE SPECIFICATIONS (NO<sub>2</sub>)

|                             |                  |
|-----------------------------|------------------|
| Nominal range:              | 0 – 1 ppm        |
| Lower detectable limit:     | 0.01             |
| Zero drift (24 hr):         | ±0.01 ppm        |
| Span drift (24 hr):         | ±2% at 0.8 ppm   |
| Precision:                  | 2% at 0.8 ppm    |
| Rise time, fall time (95%): | 1 min            |
| Converter efficiency:       | greater than 95% |

## REFERENCES

1. Clough, P.N., Thrush, A.B., Trans. Faraday Soc., 63, 915 (1966).
2. Kummer, W.A., Pitts, Jr., J.N. and Steer, R.P., Environ. Sci. and Technology, 5, 1045 (1971).
3. Hilborn, J.C., Findlay, W.J. and Quickert, N. Sci. Total Environ. (in press 1975).
4. Hodgeson, J.A., Stevens, R.K. and Martin, B.E. ISA Transactions, 11, 161 (1972).
5. Hodgeson, J.A., Baumgardner, R.E., Martin, B.E. and Rehme, K.A. Anal. Chem., 43, 1123 (1971).

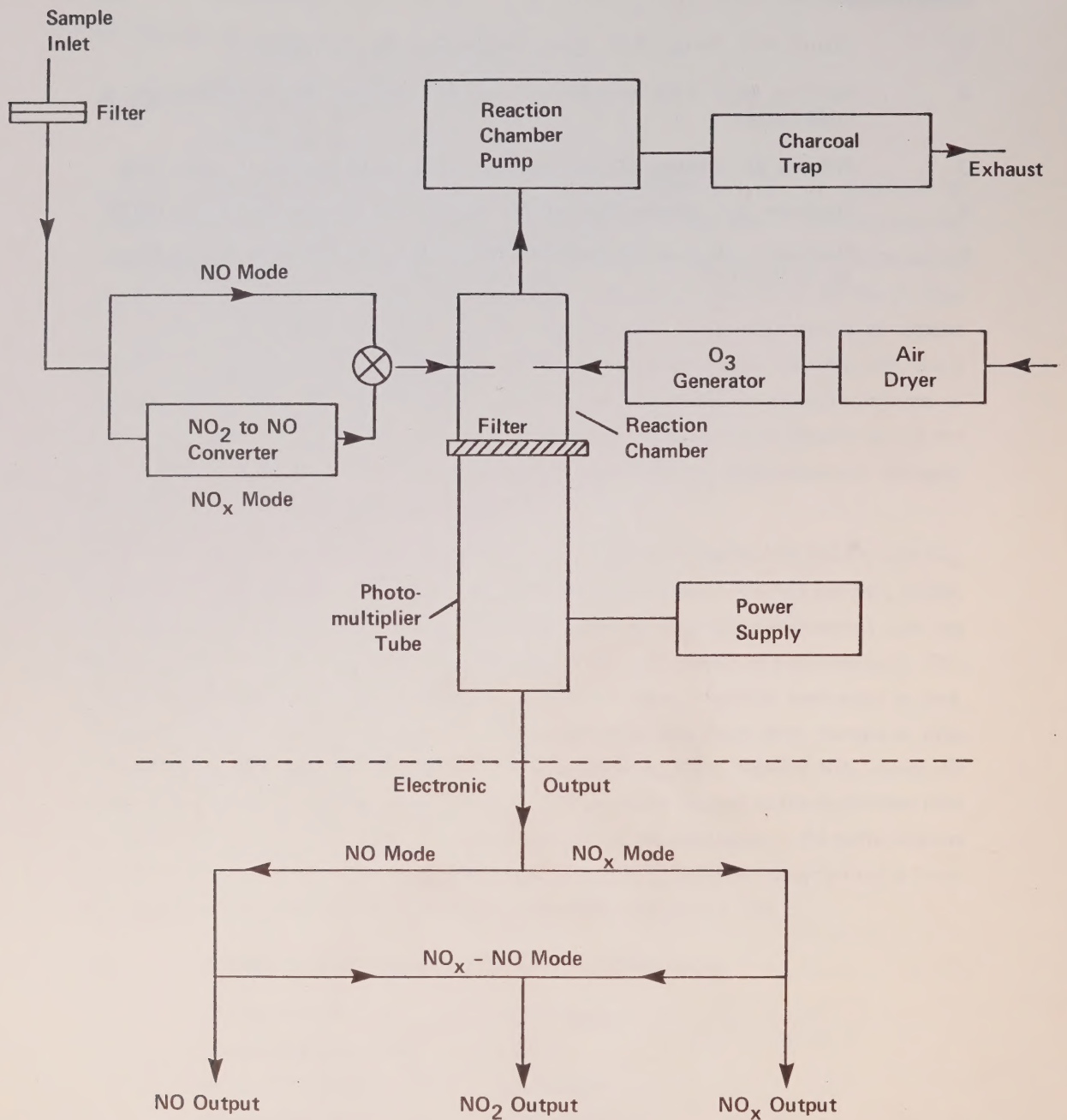


FIGURE 1 CHEMILUMINESCENT NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> GAS ANALYZER



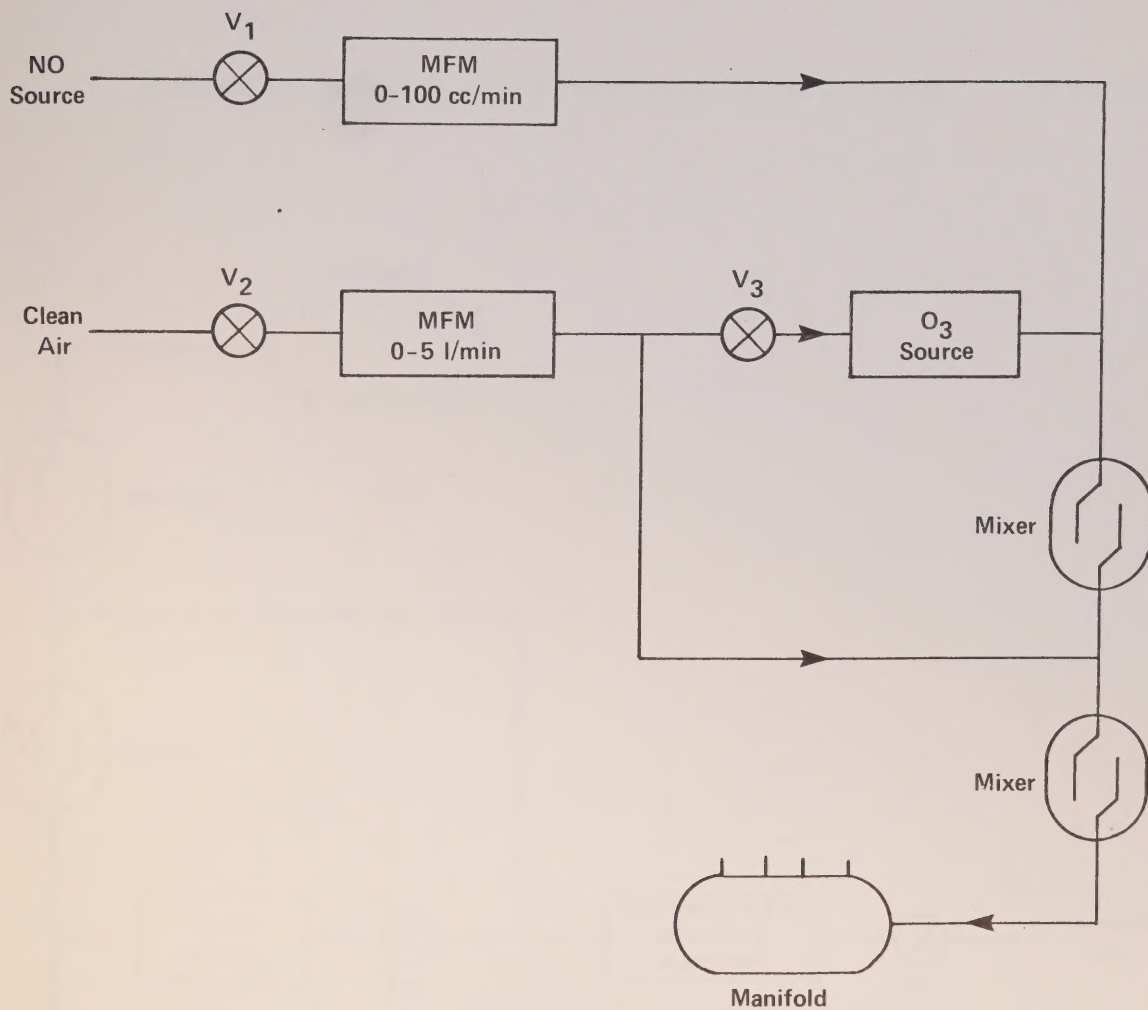


FIGURE 2

NITROGEN OXIDE CALIBRATION SYSTEM

DE

INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

UNIVERSITY OF TORONTO

Les rapports  
de conduite législatives et  
l'environnement.

vent les lignes  
protection de

Le Service com  
économique et technique;  
découlant d'enquêtes publiq

ation; révision  
s et mémoires

Prière d'envoyer tou  
Service à l'adresse suivante: S  
l'Environnement, OTTAWA (Ontario), CANADA, K1A 0H3.

x rapports du  
Ministère de

|                           |
|---------------------------|
| Canada. Dept. of Govt.    |
| Tech. Rept. No.           |
| ES-1-AP-74-2              |
| Publication Body          |
| Standing reference method |
| for the measurement of    |
| nitrogen dioxide in the   |

**MÉTHODE NORMALISÉE DE RÉFÉRENCE  
POUR LE DOSAGE (PAR CHIMILUMINESCENCE)  
DU DIOXYDE D'AZOTE DANS L'ATMOSPHÈRE**

Direction générale de la pollution atmosphérique  
Service de la protection de l'environnement

Rapport EPS 1-AP-74-2  
Décembre 1974





## TABLE DES MATIÈRES

### PAGE

|    |                                  |   |
|----|----------------------------------|---|
| 1  | BUT ET DOMAINE D'APPLICATION     | 1 |
| 2  | PRINCIPE                         | 1 |
| 3  | LIMITES ET SENSIBILITÉ           | 1 |
| 4  | INTERFÉRENCES                    | 1 |
| 5  | EXACTITUDE ET PRÉCISION          | 2 |
| 6  | APPAREILLAGE                     | 2 |
| 7  | RÉACTIFS                         | 2 |
| 8  | ÉTALONNAGE                       | 3 |
| 9  | MODE OPÉRATOIRE                  | 5 |
| 10 | CALCULS                          | 6 |
| 11 | REMARQUES SUR LE MODE OPÉRATOIRE | 6 |
| 12 | SPÉCIFICATIONS                   | 7 |
|    | RÉFÉRENCES                       | 8 |

## LISTE DES FIGURES

| FIGURE |                                                                           | PAGE |
|--------|---------------------------------------------------------------------------|------|
| 1      | ANALYSEUR DE NO, NO <sub>2</sub> et NO <sub>x</sub> PAR CHIMILUMINESCENCE | 9    |
| 2      | MONTAGE POUR L'ÉTALONNAGE DE L'OXYDE NITRIQUE                             | 10   |



## 1 BUT ET DOMAINE D'APPLICATION

Le phénomène de chimiluminescence lié à la réaction en phase gazeuse du monoxyde d'azote avec l'ozone sert au dosage du dioxyde d'azote normalement présent dans l'air ambiant. Pour le dosage de ce dernier, on le convertit en monoxyde. La méthode peut également servir au dosage du monoxyde d'azote présent dans l'air ambiant.

## 2 PRINCIPE

2.1 Le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) est transformé en monoxyde ( $\text{NO}$ ) que l'on peut doser, de même que tout autre  $\text{NO}$  déjà présent dans l'atmosphère, grâce à la réaction du  $\text{NO}$  avec l'ozone ( $\text{O}_3$ ), à pression réduite ou près de la normale, qui s'accompagne de chimiluminescence. On mesure ainsi la totalité des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) présents. Grâce à une valve de dérivation qui empêche le  $\text{NO}_2$  de se rendre au convertisseur, on mesure directement le  $\text{NO}$  atmosphérique par la même méthode. Le détecteur est constitué par un tube photomultiplicateur qui mesure l'énergie lumineuse produite par la réaction de chimiluminescence. On peut déterminer la quantité de  $\text{NO}_2$  en soustrayant électroniquement le signal correspondant au  $\text{NO}$  du signal correspondant au  $\text{NO}_x$ . Ces deux mesures prennent, en tout et pour tout, moins d'une minute pour se faire.

2.2 On peut aussi avoir recours à des montages qui permettent de doser simultanément le  $\text{NO}$  et le  $\text{NO}_x$  à l'aide de deux détecteurs. Ceci permet un dosage continu du  $\text{NO}_2$ .

## 3 LIMITES ET SENSIBILITÉ

3.1 Les limites de la méthode vont de 9,4 à 18,800 microgrammes de  $\text{NO}_2/\text{m}^3$  (0,005 p.p.m. à 10 p.p.m. de  $\text{NO}_2$ ). Cette concentration est exprimée en volume, aux conditions de référence de 25 °C et 760 mm Hg. La plupart des appareils peuvent fonctionner sur plusieurs gammes de mesure; celles pour lesquelles il est recommandé de travailler aux conditions ordinaires sont de 0 à 376  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0 à 0,2 p.p.m.), de 0 à 990  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0 à 0,5 p.p.m.), 0 à 1 880  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0 à 1 p.p.m.) et 0 à 3 760  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0 à 2 p.p.m.).

3.2 La limite de détection du  $\text{NO}_2$  est de 9,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,005 p.p.m.).

## 4 INTERFÉRENCES

4.1 Les polluants atmosphériques ordinaires comme l'ozone, le dioxyde d'azote, le monoxyde de carbone, l'ammoniac et le dioxyde de soufre ne peuvent pas participer à la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone.

4.2 Cette réaction s'accompagne d'une chimiluminescence de longueurs d'ondes allant de 600 jusqu'à plus de 2,400 nm (1). Il faut utiliser un filtre optique avec le photomultiplicateur afin d'arrêter les rayonnements de moins de 600 nm qui peuvent être émis advenant la réaction de l'ozone avec certains composés comme l'éthylène, les éthylènes substitués et le sulfure d'hydrogène (2).

4.3 Il peut survenir des interférences dues à la présence de composés azotés tels que l'ammoniac et les amines si l'appareil est pourvu d'un convertisseur thermique pour la mesure du  $\text{NO}_x$ . Vers 800 °C, plusieurs composés azotés autres que  $\text{NO}_2$  (à l'exclusion de  $\text{N}_2\text{O}$ ) s'y transforment en NO et seront mesurés comme étant du  $\text{NO}_2$ .

4.4 La transformation du  $\text{NO}_2$  en NO peut aussi se faire dans des convertisseurs chimiques qui fonctionnent à températures inférieures à 300 °C et utilisent des substances comme le carbone et le molybdène. Dans ce cas, l'interférence due à la présence d'ammoniac est négligeable.

## 5 EXACTITUDE ET PRÉCISION

5.1 L'écart-type d'une série de simples mesures ne devrait pas dépasser la moyenne des mesures de 2% à 1503  $\mu\text{g}$  de  $\text{NO}_2/\text{m}^3$  (0.8 p.p.m.).

5.2 L'exactitude de la méthode repose sur la qualité de l'étalon de monoxyde d'azote. On peut obtenir une exactitude de  $\pm 4\%$ .

## 6 APPAREILLAGE

6.1 On utilise généralement un appareil commercial. Plusieurs fabricants offrent des appareils qui répondent aux spécifications énumérées à la section 12 ou les dépassent. Les principaux éléments d'un analyseur sont le filtre à particules, le convertisseur de  $\text{NO}_2$  en NO, le générateur d'azone, la chambre de réaction, le filtre optique, le tube photomultiplicateur, la pompe à vide et les divers appareils électroniques connexes. Pour le schéma de l'analyseur, consulter la figure 1.

## 7 RÉACTIFS

### 7.1 Oxygène sec

Certains fabricants demandent d'employer une bouteille d'oxygène pour la source d'ozone de leur appareil.



## 8 ÉTALONNAGE

8.1 On conseille de procéder à l'étalonnage d'un appareil, qui mesure le NO, en prenant la différence entre le NO<sub>x</sub> et le NO, par l'utilisation d'une concentration connue de NO. Cet étalonnage sert en position de mesure NO et NO<sub>x</sub> car l'appareil ne réagit qu'à la présence de NO. Pour le NO<sub>2</sub>, on étalonne au moyen de concentrations connues de NO<sub>2</sub> produites par la réaction du NO avec O<sub>3</sub>.

### 8.2 Réactifs

8.2.1 Bouteilles avec concentration certifiée en NO dans l'azote (environ 100 p.p.m.). La concentration de NO devra être certifiée avec une précision de  $\pm 1\%$  et la teneur en NO<sub>2</sub> devrait être inférieure à 1% de celle du NO. N'utiliser qu'un régulateur en acier inoxydable avec un raccord CGA 660. On peut se procurer des bouteilles à concentrations certifiées chez un fournisseur, mais il est conseillé de compter sur au moins deux bouteilles de provenance différente pour comparaison et vérification. Le National Bureau of Standards des États-Unis disposera d'un mélange étalon de NO dans le N<sub>2</sub> vers la fin de 1974. On peut aussi faire certifier le teneur des bouteilles par la Division chimie, Direction générale de la pollution atmosphérique, Service de la protection de l'environnement. On peut aussi préparer un mélange étalon en laboratoire à l'aide d'une méthode volumétrique (3). La référence NO 3 traite des différents aspects que l'on doit examiner pour ce qui est des mélanges de NO dans le N<sub>2</sub>. On y discute de la stabilité des mélanges dilués, par ex. de 1 p.p.m., mais des concentrations de 50 p.p.m. ou plus ont fait preuve de la stabilité voulue.

8.2.2 Source d'air propre. Pour la dilution, il faut une source d'air contenant moins de 0.001 p.p.m. de NO<sub>x</sub> (figure 2). Une bouteille d'air sec comprimé peut faire l'affaire, ou on peut prendre l'air de la pièce, séché et épuré. Il faudrait l'ozoniser et l'épurer par passage sur charbon de bois.

### 8.3 Appareillage

8.3.1 Afin de diluer le gaz de la bouteille de NO jusqu'à concentration mesurable et de préparer des mélanges de NO<sub>2</sub> il faut compter sur un circuit de dilution des gaz. Le schéma s'en trouve à la figure 2 et a été décrit dans une publication technique. On peut aussi se procurer des circuits commerciaux pourvus des caractéristiques nécessaires.

8.3.2 La régularisation des veines gazeuses provenant de la bouteille de NO et de la source d'air qui servira à la dilution se fait au moyen des robinets à pointeau  $v_1$  et  $v_2$ . Tout autre dispositif de régularisation qui peut agir sur le débit avec une erreur de moins de 1% est acceptable. La mesure du débit se fait à l'aide de compteurs à moulinet étalonnés dont l'erreur

propre est inférieure à 1%. On peut utiliser d'autres types de débitmètre, par ex. des rotamètres, à condition qu'ils soient bien étalonnés au cours de leur insertion dans le montage. Le robinet  $v_3$  permet la dérivation d'environ 90% du débit de l'air de la source d'ozone pour des raisons expliquées à la référence N° 4. Le circuit doit être constitué de verre ou de Teflon en aval de la source d'ozone, afin d'éviter des pertes de ce gaz.

8.3.3 La source d'ozone consiste en un tube en quartz dans lequel on introduit de l'air à teneur nulle en ozone; cet air est irradié par une lampe, à vapeur de mercure sous basse pression (4). Le degré d'irradiation est ajusté grâce à un manchon réglable qui s'adapte autour de la lampe. Ce dispositif permet de faire varier les concentrations d'ozone. La source génératrice d'ozone peut produire 1 p.p.m. d'ozone dans l'air au niveau du collecteur (à un débit total de 5 litres à la minute) mais il n'est pas nécessaire d'étalonner la source avec précision.

#### 8.4 Mode d'étalonnage

8.4.1 Suivre les instructions du fabricant pour faire fonctionner l'appareil. Assurer un temps suffisant pour qu'il se réchauffe, tel que spécifié dans le guide d'emploi. Échantillonner de l'air propre au moyen du circuit de dilution (8.3). Ajuster à zéro les mesures du  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$  et  $\text{NO}_2$  (s'il y a lieu) en réglant les potentiomètres qui contrôlent le zéro de l'appareil. S'il est aussi fait usage d'un appareil enregistreur, suivre les instructions du fabricant pour ce qui est de le raccorder à l'appareil de dosage. Si nécessaire, régler le zéro de l'appareil enregistreur.

8.4.2 Introduire une quantité connue du mélange de  $\text{NO}$  dans le circuit de dilution (la source de  $\text{O}_3$  étant au repos) de façon que la concentration finale du  $\text{NO}$  dans le collecteur d'échappement soit dans l'étendue de mesures de l'appareil, ordinairement de 1 p.p.m. Pour un débit d'air  $f_a$ ; un débit de  $\text{NO}$ ,  $f_n$  et une concentration de  $\text{NO}$ ,  $C_n$ , la concentration  $C$  après dilution des égale à

$$C = (f_n \times C_n) / (f_n + f_a)$$

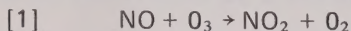
8.4.3 L'appareil étant branché pour mesurer le  $\text{NO}$ , échantillonner le gaz du collecteur du circuit d'étalonnage. Étalonner la lecture de l'appareil de façon qu'elle coïncide avec la concentration de  $\text{NO}$ . Si on utilise un appareil enregistreur, régler, si nécessaire l'échelle de mesure de ce dernier.

8.4.4 Répéter les instructions du paragraphe 8.4.3 mais en branchant l'appareil sur le mode  $\text{NO}_x$ . Pour certains appareils, le réglage de l'intervalle de mesure peut aussi inclure le réglage du débit au niveau du convertisseur.



#### 8.4.5 Étalonnage du NO<sub>2</sub> (intervalle compris entre 0 et 0.8 p.p.m.)

8.4.5.1 Principe. Le NO<sub>2</sub> est produit par la réaction rapide en phase gazeuse du NO avec O<sub>3</sub> qui en donne une quantité stoechiométrique (5).



8.4.5.2 Préparer une concentration de NO d'environ 1 p.p.m. tel qu'indiqué au paragraphe 8.4.2. Prendre note de la lecture de la concentration de NO donnée par l'appareil, (NO)<sub>i</sub>; celle de NO<sub>x</sub>, (NO<sub>x</sub>)<sub>i</sub> et la réponse de l'appareil à conserver pour NO<sub>2</sub> R<sub>i</sub>. Observer que (NO)<sub>i</sub> = (NO<sub>x</sub>)<sub>i</sub> et que R<sub>i</sub> = 0. Mettre la source d'ozone du circuit de dilution en marche (8.3) et régler sa production de façon à réduire la lecture de NO à environ 0.9 p.p.m. Prendre note de la concentration de NO, (NO)<sub>0</sub>; de NO<sub>x</sub>, (NO<sub>x</sub>)<sub>0</sub> et de la réponse R<sub>0</sub> pour NO<sub>2</sub>. La concentration de NO<sub>2</sub> produite (NO<sub>2</sub>)<sub>0</sub> se calcule comme suit:

$$[2] \quad (\text{NO}_2)_0 = (\text{NO})_i - (\text{NO})_0$$

Continuer à diminuer la concentration de NO (en augmentant la concentration de O<sub>3</sub> du circuit de dilution en débit gazeux) pour produire des concentrations de NO d'environ 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 et 0.8 p.p.m. Dans chaque cas, prendre note de (NO)<sub>0</sub> de (NO<sub>x</sub>) et de R<sub>0</sub>. Calculer aussi (NO<sub>2</sub>)<sub>0</sub>. (Les lectures obtenues pour (NO<sub>x</sub>)<sub>0</sub> sont nécessaires au paragraphe 8.4.6).

8.4.5.3 Faire le graphique de la concentration de NO<sub>2</sub> produite, (NO<sub>2</sub>)<sub>0</sub> en fonction de la réponse donnée par l'analyseur, R<sub>0</sub>. La courbe d'étalonnage ainsi obtenue devrait être rectiligne. Si possible, régler le potentiomètre d'étalonnage du NO<sub>2</sub> de façon que l'appareil donne une lecture directe du NO<sub>2</sub> dans ses unités de concentration.

8.4.6 Mesure du rendement de la conversion. Les données obtenues en 8.4.5.2 servent au calcul du rendement de la conversion (RC). Calculer RC pour sept concentrations de NO<sub>2</sub> au moyen de l'équation suivante:

$$\text{RC} = 100 (\text{NO}_x)_0 - (\text{NO})_0 / (\text{NO}_2)_0$$

Le rendement devrait être d'au moins 95% et être constant pour toute l'étendue des mesures. Si l'une ou l'autre de ces conditions n'est pas remplie, consulter le guide d'instructions du fabricant pour la réactivation ou le remplacement des agents chimiques de conversion.

## 9 MODE OPÉRATOIRE

Suivre les instructions données dans le guide du fabricant. Étalonner l'appareil tel que décrit dans la section 8. Introduire les échantillons dans le circuit aux mêmes conditions de

pression et de débit que celles qui ont servi à l'étalonnage. Il est possible d'obtenir des lectures directes des concentrations de dioxyde d'azote par ajustement des boutons de réglage du zéro et de l'échelle.

## 10 CALCULS

10.1 Si l'on utilise un appareil enregistreur pour lequel les réglages du zéro et de l'échelle ont été bien faites, on peut lire directement les concentrations du dioxyde d'azote.

10.2 Pour convertir des parties par million en microgrammes par mètre cube à 25 °C et 760 mmHg, utiliser la relation suivante:

$$\text{ppm NO}_2 = (\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3)/1880$$

## 11 REMARQUES SUR LE MODE OPÉRATOIRE

11.1 *Pour l'entretien de l'appareil, suivre les conseils du fabricant à la lettre.* Plusieurs types de problèmes peuvent survenir qui méritent un soin particulier. Utiliser un filtre à l'entrée du circuit afin d'arrêter les particules de l'échantillon; le remplacer régulièrement, pour ne pas nuire à l'écoulement de l'air. Certains appareils sont pourvus de tubes capillaires qui régularisent le débit et ces derniers devraient être nettoyés périodiquement même si un filtre est utilisé à l'entrée du circuit. Un autre problème est celui de la trop forte concentration d'ozone dans le gaz de sortie. On s'arrange d'ordinaire pour l'éliminer par un épurateur qui l'empêche de se répandre dans la pièce où d'être à l'origine de phénomènes de corrosion dans les pompes et les régulateurs de débit situés en aval de la source d'ozone. Les épurateurs doivent être remplacés souvent. Un épurateur plus gros que la normale offre une protection supplémentaire.

11.2 Les appareils commerciaux utilisent plusieurs montages pour la mesure de NO et de NO<sub>x</sub>. La plupart sont pourvus d'un seul détecteur et doivent alterner entre le mode NO et NO<sub>x</sub>, c'est-à-dire que l'air passe par le convertisseur ou l'évite. Quelques-uns des plus récents ont deux circuits pour les gaz ainsi que deux détecteurs, ce qui fait que le NO et le NO<sub>x</sub> sont dosés simultanément. Ceci permet la mesure continue du NO<sub>2</sub> à la sortie. Pour les appareils à un seul détecteur, les lectures du NO et du NO<sub>x</sub> se font en alternance et des variations rapides de leur concentration à l'entrée peuvent entacher les lectures du NO<sub>2</sub> d'erreurs graves. On peut même obtenir des valeurs négatives. Ce problème est facilement résolu en disposant d'une enceinte de gaz à l'entrée de l'appareil, qui permet d'amortir les variations rapides. La durée de séjour de l'échantillon gazeux dans cette enceinte devrait être la même que le temps de passage

dans l'appareil. Par exemple, si le temps de passage dans l'appareil est de 1 minute et que le débit est de 1 litre par minute, le volume de l'enceinte est de 1 litre.

## 12 SPÉCIFICATIONS DE L'APPAREIL

|                                           |                     |
|-------------------------------------------|---------------------|
| Étendue théorique de mesures:             | 0 à 1 ppm           |
| Limite de détection:                      | 0.01 ppm            |
| Dérive du zéro (en 24 h):                 | $\pm 0.01$ ppm      |
| Dérive de l'échelle de mesures (en 24 h): | $\pm 2\%$ à 0.8 ppm |
| Précision:                                | 2% à 0.8 ppm        |
| Temps de montée et de retour (95%):       | 1 minute            |
| Rendement du convertisseur:               | Supérieur à 95%     |



## RÉFÉRENCES

- 1 Clough, P.N., Thrush, A.B., Trans. Faraday Soc., 63, 915 (1966)
2. Kummer, W.A., Pitts, Jr., J.N. et Steer, R.P., Environ. Sci. and Technology, 5, 1045 (1971).
3. Hilborn, J.C., Findlay, W.J. et Quickert, N. Sci. Total Environ. (sous presse 1975).
4. Hodgeson, J.A., Stevens, R.K. et Martin, B.E. ISA Transactions, 11, 161 (1972).
5. Hodgeson, J.A., Baumgardner, R.E., Martin, B.E. et Rehme, K.A. Anal. Chem., 43, 1123 (1971).

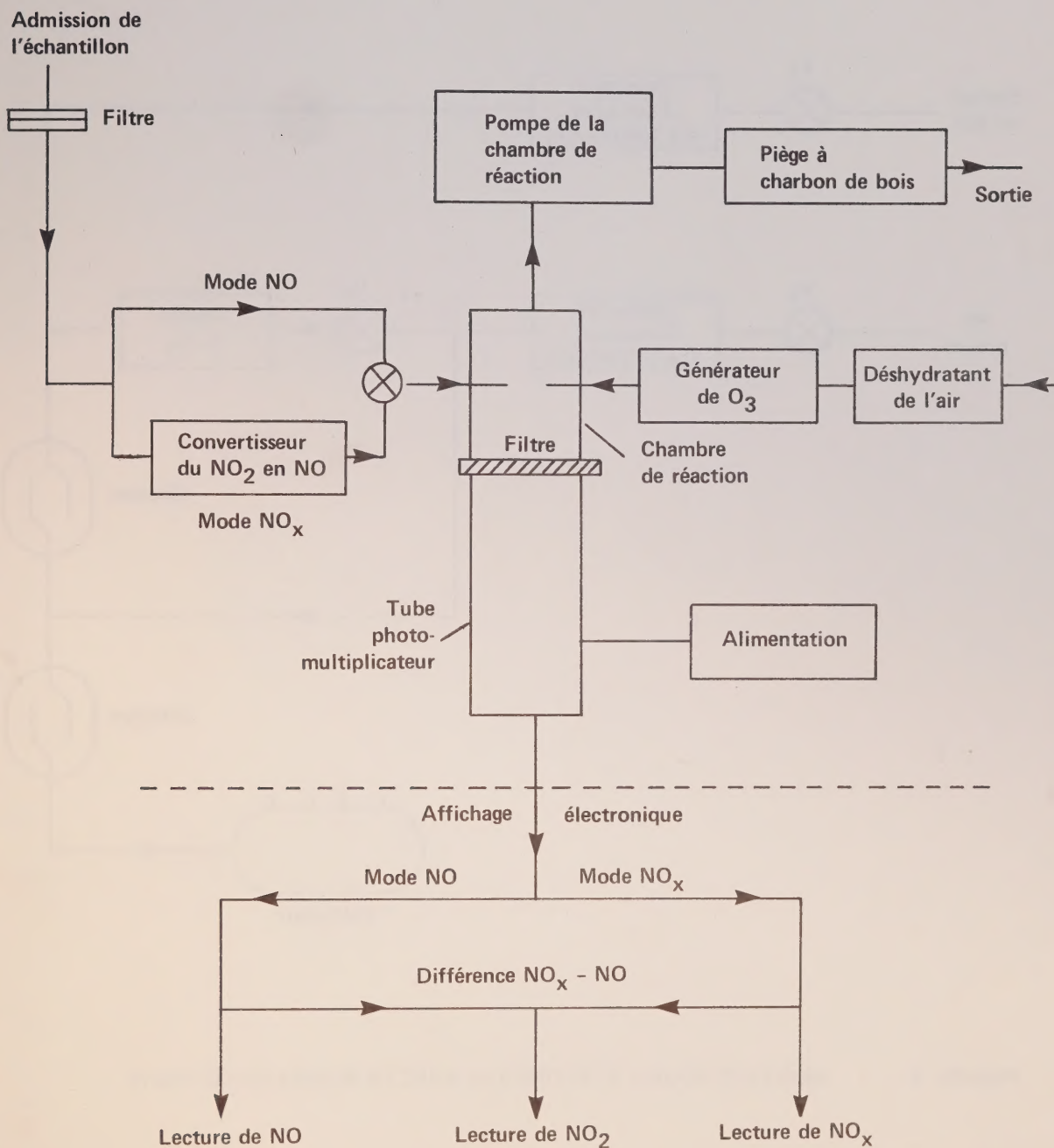


FIGURE 1

ANALYSEUR DE NO, NO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> PAR CHIMILUMINESCENCE

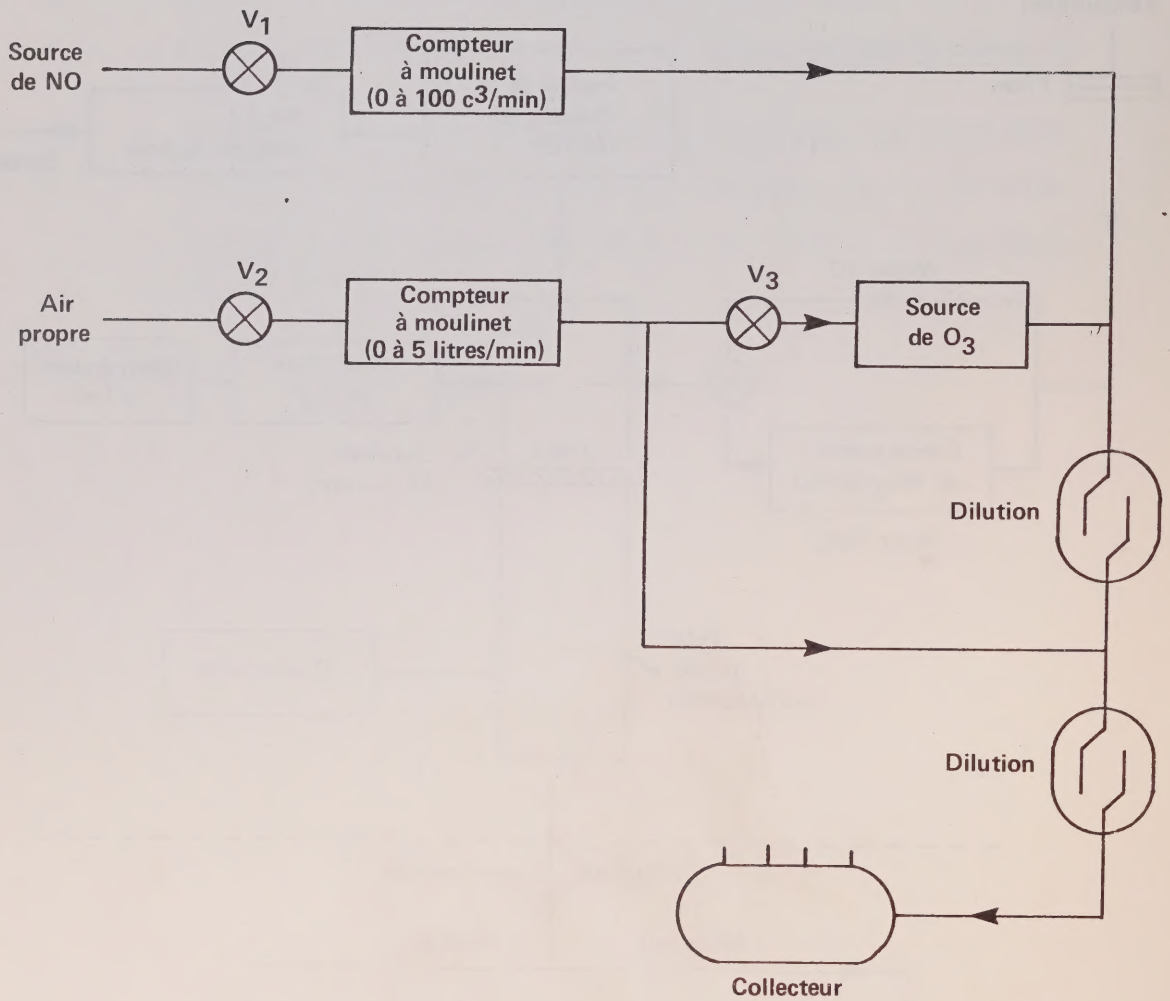


FIGURE 2 MONTAGE POUR L'ÉTALONNAGE AVEC LE MONOXYDE D'AZOTE







Environnement  
Canada

Environment  
Canada

Service de la  
protection de  
l'environnement

Environmental  
Protection  
Service

# Méthode normalisée de référence pour le dosage (par chimiluminescence) du dioxyde d'azote dans l'atmosphère

Règlements, codes et accords  
Rapport EPS 1-AP-74-2

Direction générale  
de la lutte contre la  
pollution atmosphérique  
Décembre 1974